

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-057181

(43)Date of publication of application : 27.02.2001

(51)Int.Cl.

H01M 2/02

(21)Application number : 11-272833

(22)Date of filing : 27.09.1999

(71)Applicant : TOYO ALUMINIUM KK

(72)Inventor : YAMAMOTO MASAFUMI

TADA HIROSHI

YONEDA ATSUSHI

ASAUE KEIJI

(30)Priority

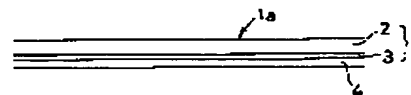
Priority number : 11163477 Priority date : 10.06.1999 Priority country : JP

(54) ALUMINUM FOIL FOR BATTERY WRAPPING MATERIAL AND BATTERY WRAPPING MATERIAL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide aluminum foil for a battery wrapping material super in corrosion resistance and having sufficient formability and strength and provide a battery wrapping material using the aluminum foil.

SOLUTION: This corrosion-resistant aluminum foil 1 is produced by forming a chemically treated film 3 composed by treating the surface of an aluminum base material 2 with at least one kind among phosphoric acid, phosphate, chromic acid, chromate, hydrofluoric acid and hydrofluoric acid salt. This wrapping material 1a is composed by using the aluminum foil 1 and by stacking a random copolymer layer 4 of polyethylene and polypropylene on it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-57181
(P2001-57181A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 2/02

識別記号

F I

H 0 1 M 2/02

キーワード (参考)

K 5 H 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-272833

(22) 出願日 平成11年9月27日 (1999.9.27)

(31) 優先権主張番号 特願平11-163477

(32) 優先日 平成11年6月10日 (1999.6.10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 399054321

東洋アルミニウム株式会社
大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号

(72) 発明者 山本 政史

大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内

(72) 発明者 多田 裕志

大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内

(74) 代理人 100074206

弁理士 鎌田 文二 (外2名)

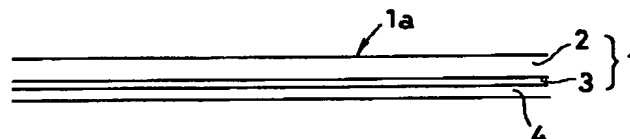
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池包装材料用アルミニウム箔及びそれを使用した電池包装材料

(57) 【要約】

【課題】 耐食性に優れ、十分な成形性や強度を有する電池包装材料用アルミニウム箔とこのアルミニウム箔を用いた電池包装材料を提供することである。

【解決手段】 アルミニウム基材2の表面をリン酸、リン酸塩、クロム酸、クロム酸塩、フッ酸、フッ酸塩の少くとも1種で処理した化学処理皮膜3を形成し、耐食性アルミニウム箔1を作製する。包装材料1aは、このアルミニウム箔1を用いポリエチレンとポリプロピレンとのランダム共重合体層4を積層したものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも片面を、リン酸、リン酸塩、クロム酸、クロム酸塩、フッ酸、フッ酸塩から選ばれた 1 種以上の溶液により処理した電池包装材料用アルミニウム箔。

【請求項 2】 請求項 1 記載のアルミニウム箔をさらに熱処理した電池包装材料用アルミニウム箔。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のアルミニウム箔の内容物に直接接触する面に、ポリエチレンとポリプロピレンとのランダム共重合樹脂層を積層した電池包装材料。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 に記載のアルミニウム箔とポリエチレンとポリプロピレンとのランダム共重合樹脂層との接着に、ポリエチレンとランダム共重合させた酸変性ポリプロピレン樹脂、または酸変性ポリプロピレンと熱硬化型のエポキシ樹脂とのブレンド樹脂のいずれか 1 種以上を使用した電池包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 この発明は耐食性に優れた電池包装材料用アルミニウム箔およびそれを使用した電池包装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、アルミニウム箔を用いた包装用材料は、主に食料品、飲料品、薬品、日用品、各種部品等を包装、梱包するために使用されており、耐食性を付与する場合には、熱接着剤層としてアクリロニトリル樹脂等を積層する構成があったが、これらの樹脂は非常に高価であり、包装用材料としてほとんど普及していない。また、ナイロンや EVOH を積層する構成も提案されているが性能面で限界があり、耐食性を向上させるため積層枚数を多くしたり厚みを厚くすると、結局コストアップにつながることになる。これに対しアルミニウム箔をシランカップリング剤やチタネート系の処理剤でコーティング処理する方法も提案されているが、均一な塗布が困難であったり、内容物が限定される等の問題のためほとんど実用化されていない。これまで包装材料の分野では、アルミニウム箔自体の表面を改質する試みはほとんどされていなかった。また、アルミニウム箔と積層させる従来の樹脂、例えばナイロンや EVOH は、アルミニウム箔との接着性や接着強度に問題があり、長期間の使用に耐えることが困難であった。

【0003】

【発明の課題】 そこで、この発明の課題は、アルミニウム箔自体の表面を簡易な方法で改質して耐食性を向上させることである。この発明の他の課題は、耐食性の向上したアルミニウム箔を用いた電池包装材料を提供することである。

【0004】

【課題の解決手段】 上記の課題を解決するため、この発

明のアルミニウム箔は、少なくとも片面を、リン酸、リン酸塩、クロム酸、クロム酸塩、フッ酸、フッ酸塩から選ばれた 1 種以上の溶液により処理したことを特徴とする。前記のように処理したアルミニウム箔をさらに熱処理することが好ましい。

【0005】 またこのアルミニウム箔の内容物と直接接触する面に、ポリエチレンとポリプロピレンとのランダム共重合樹脂層を積層して電池包装材料を形成する。前記のアルミニウム箔とポリエチレンとポリプロピレンとのランダム共重合樹脂層とを積層するために、ポリエチレンとランダム共重合させた酸変性ポリプロピレン樹脂、または酸変性ポリプロピレンと熱硬化型のエポキシ樹脂とのブレンド樹脂のいずれか 1 種以上を使用するのが好ましい。

【0006】

【実施の形態】 以下、この発明の実施形態を添付図面に基づいて説明する。

【0007】 図 1 に示すように、この発明の電池包装材料用アルミニウム箔 1 は、アルミニウム基材 2 に化学処理皮膜 3 を形成したものである。

【0008】 アルミニウム基材 2 は、公知のアルミニウム箔およびアルミニウム板が使用でき、その成分も公知の純アルミニウムおよびアルミニウム合金が使用できる。具体的には、厚み 15 ~ 150 μm 程度のアルミニウム箔を用いるのがよい。厚み 15 μm 未満では後記工程中に変形や亀裂が生じる恐れがあり、避けるべきである。一方厚み 150 μm を超えると包装用材料としてのコスト、柔軟性、成形性、重量増加の点で好ましくない。なお、アルミニウムの純度は特に制限されず、工業用の純アルミニウム、(JIS) 3003、3004、5052、8021、8079 等の合金等公知のものが採用でき、2 種以上を積層させたクラッド材を用いても差し支えない。また調質についても、焼きなまし材 (O 材)、圧延まま材 (H 材)、それらの中間材 (半硬材) のいずれでも適用可能で要求特性に応じて適宜選択できる。また、必要に応じて水、洗剤、酸、アルカリまたは有機溶剤等で洗浄等を施しても良い。

【0009】 前記アルミニウム基材 2 の少なくとも一部以上、好ましくは片面あるいは両面に化学処理皮膜 3 を形成することにより耐食性アルミニウム箔 1 を提供できる。片面に処理する場合は、容器または袋の内面となる側に処理を施せばよい。処理剤としては、リン酸、クロム酸、フッ酸、リン酸塩、クロム酸塩、フッ酸塩から選ばれる少なくとも 1 種以上を用いる。処理剤の濃度は 0.02 重量% ~ 30 重量% が好ましく、残部を溶剤とすればよい。溶剤には水、アルコール (メタノール・エタノール・プロパノール・ヘキサノール・ペンタノール) 等を用いることができる。また必要に応じて硫酸、水ガラス (珪酸)、重金属酸およびそれらの塩、化合物等を添加することもできる。さらに必要に応じて

pH調整剤、粘度調整剤等を適量添加してもよい。処理方法・条件等は、処理剤等の種類や濃度によって適宜決めればよく、この発明を限定するものではないが、例えばロール・コーター、バーコーター、ドクターブレード等による塗布、スプレー塗装、刷毛塗り、浸漬等の手段によって処理できる。塗布量・処理時間は前記アルミニウム基材2に化学皮膜3が形成されれば特に規定されるものではないが、浸漬法の場合は1秒～600秒程度が好ましく、塗布の場合は(乾燥前重量) $0.5\text{ g} \sim 50\text{ g/m}^2$ 程度が適当である。処理温度(溶液温度)は室温～90℃程度が好ましい。処理後は、必要に応じて水洗浄、自然乾燥、熱風乾燥等を実施すればよい。

【0010】前記アルミニウム箔1は、上記化学皮膜処理により耐食性が改善されるが、さらに改善させる場合は、上記処理済アルミニウム箔を120～300℃、好ましくは150～250℃で乾燥及び加熱処理すればよい。120℃未満では加熱の効果に乏しく、処理剤が十分にアルミニウム表面と反応しないためと考えられる。一方300℃を超える温度で熱処理を行っても効果が乏しくなる傾向にあり、化学処理皮膜3が過加熱により一部亀裂等が生じるためではないかと考えられる。加熱方法は、連続式、バッチ式のいずれでもよく、特に限定されることはないが、好ましくは10秒～30分程度設定温度で保持すればよい。加熱処理によって上記化学処理皮膜3はより強固なものとなり耐食性や皮膜接着性が改善される。なお、この加熱処理は、後記積層体の製造工程中に行っても同様の効果が得られる。

【0011】電池包装材料として上記のアルミニウム箔1は優れた耐食性を示すが、より長期間安定した使用のためには、包装体を形成する最内層に用いる熱接着性樹脂(フィルム)をも検討する必要がある。従来は、最内層の熱接着性樹脂としてホモポリプロピレンやブロック共重合タイプの樹脂が用いられていたが、これらの樹脂では成型時や最終製品の形態での経時により、クラックが入り、電解液の漏洩が生じることがある。この発明においては、図2に示すように、ポリエチレンとポリプロピレンのランダム共重合樹脂(フィルム)層4を形成し、包装材料1aとしている。この樹脂層4を積層することにより長期間、安定した使用に耐えることができる。この場合のポリプロピレン樹脂は酸変性ポリプロピレンであっても通常の酸変性でないポリプロピレンであってもよいが前者の酸変性ポリプロピレン樹脂の方が好ましい。なお、熱接着性樹脂層(フィルム)4の厚みは10～70μmが好ましく、10μm未満の場合には十分な接着力が得られにくく、70μmを超えてもコストアップや熱接着時の接着不良の原因となるので、不必要に厚くする必要はない。なお、ヒートシール条件は、積層構成や積層厚みによって適宜選択できるが、通常140～260℃で1～3秒程度である。またシール後の断面形状が凹型となるようなリングシール(線シールとも

いう)を実施することもできる。

【0012】図3に示すように、前記化学皮膜処理アルミニウム箔1と熱接着性樹脂層(フィルム)4との積層に用いる接着剤(アンカーコート剤)層5として、

(A) ポリエチレンとランダム共重合させた酸変性ポリプロピレン樹脂、または(B) 酸変性ポリプロピレンと熱硬化型のエポキシ樹脂とのブレンド樹脂のいずれか1種以上を使用した接着剤が、可とう性および初期接着力を高め、クラック防止および耐内容物性を向上させることができる。この接着剤の好ましい塗布量は、(乾燥後重量) $0.1\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ で、塗布後60～200℃程度で10秒～30分程度乾燥を行うことが望ましい。前記酸変性ポリプロピレン樹脂とは、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水シトラコン酸、アクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸等により変性されたポリプロピレンをいう。また、前記エポキシ樹脂とは、分子中に1個以上のエポキシ基を有する有機高分子化合物であつて、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、レゾール型エポキシ樹脂、グリセリントリエーテル型エポキシ樹脂、その他のいわゆる脂環型エポキシ樹脂等をいい、さらにこれらの誘導体も含まれる。硬化剤としては、イソシアネート類、アミン類、酸無水物、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、またはブチル化尿素ホルムアルデヒド樹脂等の内いづれか1種以上を用いることができる。

【0013】以上、化学皮膜処理されたアルミニウム箔1、熱接着性樹脂層4および接着剤層5が電池用包装材料1aの主要構成要素であるが、これ以外に必要な応じてアルミニウム基材2外面に外装樹脂フィルムや化学皮膜処理されたアルミニウム箔1と熱接着性樹脂層4との間に、さらに1層以上の中間樹脂フィルムをこの発明の効果を損わない範囲内で積層させてもよい。

【0014】外装樹脂フィルム・中間樹脂フィルムは、厚み9μm以上、好ましくは12～50μmの樹脂フィルム、具体的にはポリアミド、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、PET(ポリエチレンテレフタレート)等の1種または2種以上を使用できる。外装樹脂フィルム・中間樹脂フィルムの積層・接着方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法、例えば2液硬化型ウレタン系接着剤等を用いたドライ・ラミネーション、共押出し、押出しコート、アンカーコート剤を用いた熱ラミネーション等による方法が採用できる。

【0015】また任意の層に必要な応じてさらにアンカーコート層や印刷層、装飾層、オーバーコート層、接着剤層等を形成しても差し支えない。

【0016】上記各構成要素を積層後に、必要な応じて最終の加熱処理を施すことにより、より各層の接着強度を向上させることもできる。この場合の処理温度は60～180℃程度で、10秒～10分程度が好ましい。

【0017】この発明の包装材料1aを容器に成形する場合には、公知のプレス機、例えば油圧プレス、機械式

(クランク) プレス、水圧プレス、手動プレス等が使用でき、特に限定されるものではないが、通常金型・木型・樹脂型等を用いてプレス成形するのが好ましい。成形容器の形や大きさは用途や目的に応じて適宜設定される。一方、袋として使用する場合は、公知の形態、例えば平袋、角袋、自立袋、ガセット袋、ピロー袋等に成形、製袋できる。

【0018】この発明のアルミニウム箔1および包装材料1aは、有機電解質電池等の電池用の容器・袋として特に有用である。

【0019】

【実施例及び比較例】厚み50 μ mの原反アルミニウム箔(1N30:東洋アルミニウム株式会社製)の全面に表中記載の処理剤の0.2重量%水溶液を用い浸漬法(乾燥前重量10g/m²塗布)によって化学皮膜処理を施した。処理後図4中に示す乾燥温度で30秒保持し、乾燥及び加熱処理を施した。処理済アルミニウム箔の片面に図4中に記載の接着剤を乾燥後重量2g/m²となるようロール塗布した。図4中記載の温度で乾燥処理(保持時間30秒)した後、さらにこの塗布面に図4中の熱接着性樹脂(厚み50 μ m)を積層した。処理済アルミニウム箔の他面には、ドライラミネート用接着剤(東洋モートン株式会社製)乾燥後重量約4g/m²を塗布後、15 μ m厚みのナイロンフィルム(東洋紡績株式会社製)を外面保護樹脂として貼り合わせた。以上の工程による積層材の作製後は、必要に応じて図4中記載の温度で最終の加熱処理(保持時間30秒)を施し、電池用包装材料を作製した。

【0020】図4中に示す各包装材料を150×150mmに裁断し、その中心部に80×80×深さ5mmの凹部をプレス成形し容器とした。この凹部に下記溶媒と電解質を30ml注入し、同一構成の容器を蓋材として160℃1秒間のヒートシール(四方シール)し、60℃(ドライ状態)および40℃、湿度90%にて7日間放置後、開封し、積層体の内面の観察を行った。

【0021】溶媒はジエチルカーボネート、エチレンカーボネートを体積比率1:1で混合したものを使用し、電解質(電解液)として前記溶媒に電解質6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1モル/リットル溶解したものを使用した。また、包装材料のラミネート強度を検査した。即ちアルミニウム箔と熱接着性樹脂層(フィルム)間の剥離強度を前記放置(試験)の前後にT型剥離試験(JIS K6854を準用。ただし試験片は幅1*

*5mm、特に本明細書に記載以外の前処理は実施せず。)により測定した。

【0022】図4中の評価は、アルミニウム箔の腐食が見られず、ラミネート強度の低下が30%以下のものを○とし、ラミネート強度の低下が30%を超え50%以下のものを△とし、アルミニウムの一部が腐食(変色)しているか、ラミネート強度の低下が50%を超えるものを×とした。

【0023】なお、図4中、リン/クロム系とはリン酸とクロム酸を重量比で1:1に混合したもの、クロム/フッ酸系とはクロム酸とフッ酸を重量比で1:1に混合したもの、酸変性PPはポリエチレンと酸変性ポリプロピレンとのランダム共重合樹脂(三井化学株式会社製)、エポキシ/PPは熱硬化型エポキシ樹脂と酸変性ポリプロピレンとのブレンド品(固形分比2:1、東洋アルミニウム株式会社にてブレンド)、ランダムPPはポリエチレンとポリプロピレンとのランダム共重合樹脂(東セロ株式会社製)をそれぞれ示し、ホモPPは東セロ株式会社製のホモポリプロピレンを用いた。

【0024】

【効果】この発明の電池包装材料用アルミニウム箔及び電池包装材料は、特殊なフィルム等を使用することなく簡単な処理で耐食性を向上させるとともに、初期状態に近いラミネート強度を長期間維持することができ、寿命の長い電池を提供することができる。またコストの点でも従来の包装材料と大きく変わることはなく、特殊な設備を要することなく簡便に製造することができる利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の電池包装材料用アルミニウム箔の一例を示す断面図

【図2】電池包装材料の一例を示す断面図

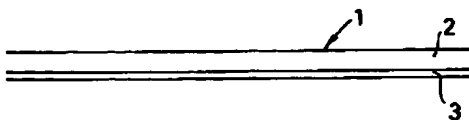
【図3】電池包装材料の他の例を示す断面図

【図4】実施例及び比較例の積層構成及び試験結果を示す表

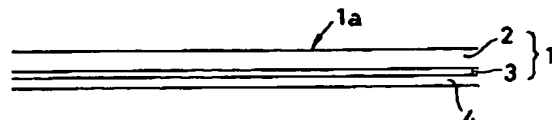
【符号の説明】

- 1 包装材料用アルミニウム箔
- 1a 電池包装材料
- 2 アルミニウム基材
- 3 化学処理皮膜
- 4 熱接着性樹脂
- 5 接着剤層

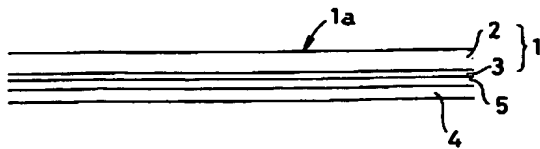
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

No	処理剤	処理後の乾燥温度(℃)	接着剤	接着剤乾燥温度(℃)	最終の加熱温度(℃)	評価		
						80℃ドライ	40℃90%	
1	77/77A系	100	接着性PP	100	77/77A	△	△	実施例
2	同上	100	同上	100	同上	○	○	実施例
3	同上	100	同上	200	同上	○	○	実施例
4	同上	150	同上	100	同上	○	○	実施例
5	同上	200	同上	200	同上	○	○	実施例
6	同上	100	接着性PP	100	同上	△	△	実施例
7	同上	100	同上	150	同上	○	○	実施例
8	同上	100	同上	200	同上	○	○	実施例
9	77A/77系	100	接着性PP	100	同上	△	△	実施例
10	同上	100	同上	100	同上	○	○	実施例
11	同上	100	同上	200	同上	○	○	実施例
12	同上	150	同上	100	同上	○	○	実施例
13	同上	250	同上	100	同上	○	○	実施例
14	同上	100	接着性PP	100	同上	△	△	実施例
15	同上	100	同上	150	同上	○	○	実施例
16	同上	100	同上	200	同上	○	○	実施例
17	リン酸	100	接着性PP	100	同上	△	△	実施例
18	同上	100	同上	150	同上	○	○	実施例
19	同上	100	接着性PP	100	同上	△	△	実施例
20	同上	100	同上	150	同上	○	○	実施例
21	クロム酸	100	接着性PP	100	同上	△	△	実施例
22	同上	100	同上	150	同上	○	○	実施例
23	同上	100	接着性PP	100	同上	△	△	実施例
24	同上	100	同上	150	同上	○	○	実施例
25	同上	100	同上	150	接着性PP	△	△	実施例
26	無処理	乾燥なし	同上	150	77/77A	×	×	比較例

フロントページの続き

(72)発明者 米田 敦史
 大阪府中央区久太郎町三丁目6番8号 東
 洋アルミニウム株式会社内

(72)発明者 麻植 啓司
 大阪府中央区久太郎町三丁目6番8号 東
 洋アルミニウム株式会社内

Fターム(参考) 5H011 AA02 AA09 CC02 CC06 CC10
 DD09 DD14